EXTRAIT DU BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE
CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES. SÉRIE *A*: SCIENCES MATHÉMATIQUES
OCTOBRE 1911

ÉTUDES SUR LA CONDUCTIBILITÉ CALORIFIQUE DES CORPS PULVÉRISÉS (SUITE)

PAR

MARYAN SMOLUCHOWSKI

CRACOVIE
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ
1911

L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE A ÉTÉ FONDÉE EN 1873 PAR

S. M. L'EMPEREUR FRANÇOIS JOSEPH I.

PROTECTEUR DE L'ACADÉMIE:

S. A. I. L'ARCHIDUC FRANÇOIS FERDINAND D'AUTRICHE-ESTE.

VICE-PROTECTEUR: *Vacat.*

PRÉSIDENT: S. E. M. LE COMTE STANISLAS TARNOWSKI.

SECRÉTAIRE GÉNÉRAL: M. BOLESLAS ULANOWSKI.

EXTRAIT DES STATUTS DE L'ACADÉMIE:

(§ 2). L'Académie est placée sous l'auguste patronage de Sa Majesté Impériale Royale Apostolique. Le Protecteur et le Vice-Protecteur sont nommés par S. M. l'Empereur.

(§ 4). L'Académie est divisée en trois classes:

a) Classe de Philologie,
b) Classe d'Histoire et de Philosophie,
c) Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles.

(§ 12). La langue officielle de l'Académie est la langue polonaise.

Depuis 1885, l'Académie publie le «Bulletin International» qui paraît tous les mois, sauf en août et septembre. Le Bulletin publié par les Classes de Philologie, d'Histoire et de Philosophie réunies, est consacré aux travaux de ces Classes. Le Bulletin publié par la Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles paraît en deux séries. La première est consacrée aux travaux sur les Mathématiques, l'Astronomie, la Physique, la Chimie, la Minéralogie, la Géologie etc. La seconde série contient les travaux se rapportant aux Sciences Biologiques.

Publié par l'Académie
sous la direction de M. **Ladislas Natanson,**
Secrétaire de la Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles.

7 listopada 1911.

Nakładem Akademii Umiejętności.

Kraków, 1911. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego pod zarządem Józefa Filipowskiego.

EXTRAIT DU BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE
CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES. SÉRIE *A*: SCIENCES MATHÉMATIQUES
OCTOBRE 1911

ÉTUDES SUR LA CONDUCTIBILITÉ CALORIFIQUE DES CORPS PULVÉRISÉS (SUITE)

PAR

MARYAN SMOLUCHOWSKI

CRACOVIE
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ
1911

Dalsze studya nad przewodnictwem cieplnem ciał sproszkowanych. — Études sur la conductibilité calorifique des corps pulvérisés (Suite).

Mémoire

de M. ***MARYAN SMOLUCHOWSKI*** m. c.,

présenté dans la séance du 17 Juillet 1911.

Conductibilité résiduelle, in vacuo.

Dans un mémoire antérieur[1]), nous avons exposé les résultats auxquels nous sommes arrivés dans nos recherches précédentes sur la conductibilité calorifique des corps pulvérisés. Dans les conditions ordinaires, les milieux finement divisés, comme les poudres les tissus etc., conduisent la chaleur surtout grâce au concours du gaz qui se trouve contenu dans leurs interstices; la propagation par la substance même des grains n'intervient qu'en partie et joue un rôle tout-à-fait insignifiant. Le rôle du gaz se manifeste de deux manières: lorsqu'on remplace. par un autre gaz, l'air qui est emprisonné dans le corps pulvérisé, la conductibilité est modifiée; et lorsqu'on raréfie le gaz, la conductibilité diminue énormément.

La dépendance de la conductibilité de la nature et de la densité du gaz contenu dans la poudre ont été l'objet des études que nous avons exposées dans le mémoire cité plus haut. Dans ce qui suit, au contraire, nous rendons compte des recherches que nous avons entreprises avec le même appareil. dans le but d'étudier la conductibilité que l'on observe dans les poudres exemptes de gaz.

Cette conductibilité résiduelle „in vacuo“ (voir *loc. cit.*, p. 138) est due à deux causes: 1) au flux de chaleur qui passe à travers les points de contact et à travers la substance des grains; 2) au rayonnement qui a lieu entre deux grains voisins l'un de l'autre.

[1]) M. Smoluchowski, Bull. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie. 1910, A, p. 129.

La détermination expérimentale de cette conductibilité résiduelle (qui en général est plus faible que quelques pourcents de la valeur normale, sous pression atmosphérique) exige l'élimination d'une source d'erreur difficile à évaluer: c'est la fuite de la chaleur par la tige du thermomètre employé. Pour la déterminer, au moins approximativement, j'ai combiné entre elles deux déterminations du temps de refroidissement du thermomètre; on faisait l'une lorsque l'appareil était rempli d'air dans les conditions normales [pression $p = 30$ mm]; on procédait à l'autre après avoir couvert de mercure le fond du vase, de telle sorte que la moitié de la tige y était immergée.

Dans le premier cas, l'inverse du temps de refroidissement τ_1 est proportionnel à la somme de la conductibilité de l'air $\varkappa$, de la fuite de chaleur par rayonnement ϱ et de la fuite par la tige λ. En supposant que tous ces termes sont rapportés aux mêmes unités, nous aurons:

$$\frac{1}{\tau_1} = \alpha\,(\varkappa + \varrho + \lambda).$$

Dans le second cas, le dernier terme est doublé, grâce à l'immersion partielle de la tige du thermomètre dans le mercure, ce qui équivaut à une réduction de sa longueur; nous avons dans ce cas:

$$\frac{1}{\tau_2} = \alpha\,(\varkappa + \varrho + 2\lambda).$$

On a donc la correction suivante qu'il faut déduire de l'inverse du temps de refroidissement, afin de tenir compte de l'effet dû à la tige:

$$\alpha\lambda = \frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2}.$$

Les valeurs observées étaient: $\tau_1 = 52{\cdot}9$, $\tau_2 = 52{\cdot}2$ sec. Ayant égard à la petite correction expliquée *loc. cit.*, p. 134, on trouve par conséquent:

$$\alpha\lambda = 0{\cdot}00029.$$

En faisant le vide dans le vase on a trouvé de manière analogue:

$$\tau_1 = 193{\cdot}05, \ \tau_1 = 183;$$

ainsi, en parfait accord avec la détermination précédente, on arrive à:

$$\alpha\lambda = 0{\cdot}000295$$

ce qui, d'après la formule (2) *(loc. cit.)* correspond à la valeur absolue $1{\cdot}24 \,.\, 10^{-6}$.

Les valeurs de la conductibilité apparente in vacuo σ, données, dans le mémoire cité, aux pages 139 - 142, et qui varient pour les différentes poudres employées entre $\sigma = 12{\cdot}3 \,.\, 10^{-6}$ (poudre de zinc comprimée) et $\sigma = 2{\cdot}25 \,.\, 10^{-6}$ (poudre de lycopode), doivent donc être diminuées de la quantité $1{\cdot}24 \,.\, 10^{-6}$ si l'on veut avoir la vraie onductibilité résiduelle in vacuo.

Cette conductibilité, comme nous l'avons dit, résulte de la superposition de deux phénomènes: propagation à travers les grains, radiation. L'ordre de grandeur du second phénomène peut être évalué facilement. L'introduction d'une poudre dont les grains sont de diamètre égal à r, réduit la radiation qui a lieu entre les parois du vase (leur distance étant $= \delta$). en première approximation, dans la même mesure que la substitution d'une série de parois (au nombre de $\delta/2r$) dont les températures s'élèveraient graduellement. La transmission de chaleur rayonnante s par unité de surface deviendra par conséquent:

$$s' = \frac{2r}{\delta} s.$$

Mais comme s est proportionnel à la différence des températures des parois du vase:

$$s = \beta\theta$$

on a:

$$s' = 2r\beta \frac{\theta}{\delta}.$$

Ainsi le rayonnement entre les grains produit une conductibilité apparente:

(1) . . . $$\varkappa'' = 2r\beta.$$

La valeur de s que l'on trouve en partant du temps de refroidissement dans l'espace vide, est:

$$s = 20{\cdot}94 \,.\, 10^{-6};$$

on aurait donc:

pour la poudre de lycopode, avec $r = 0.015$ mm $\varkappa'' = 0.26 \,.\, 10^{-6}$
pour la poudre grosse de zinc distillée $r = 0.0138$ mm: $\varkappa'' = 0.24 \,.\, 10^{-6}$
pour la poudre fine „ „ $r = 0.0031$ mm: $\varkappa'' = 0.05 \,.\, 10^{-6}$.

En réalité, l'effet du rayonnement pour les poudres métalliques est encore plus petit, puisque sans doute le pouvoir émissif de la surface de leurs grains est de beaucoup plus petit que celui d'une surface noire[1]). Par conséquent la vraie conductibilité résiduelle, du moins dans le cas des poudres aussi fines que celles que nous avons étudiées, est surtout due au flux de chaleur traversant les surfaces de contact des grains contigus.

Il est intéressant de comparer cette conductibilité „de contact" aux résultats que l'on obtient à l'aide d'un calcul théorique, fondé sur l'emploi des formules bien connues de Hertz[2]) qui se rapportent au problème du contact de surfaces sphériques. Imaginons des particules sphériques, arrangées en ordre cubique et formant une couche de hauteur h. La pression exercée par un nombre $h/2r$ de sphères, ayant chacune un poids $\frac{4}{3} r^3 \pi \varrho g$, sera:

(2) . . . $$p = \frac{2}{3} r^2 \pi \varrho g h.$$

Supposons qu'une pression égale agisse en sens horizontal, comme s'il s'agissait d'une pression hydrostatique. La formule, due à Hertz, qui définit le rayon du cercle de contact entre deux grains est la suivante:

(3) . . . $$R = \sqrt[3]{\frac{(\mu - 1)(\mu^2 - 1)}{4\mu^2} \frac{pr}{E}}.$$

Simplifions cette formule en admettant que le nombre de Poisson μ est approximativement égal à $\frac{1}{3}$; moyennant l'équation (2) il résulte:

(4) . . . $$R = r \sqrt{\frac{8}{9} \frac{\pi \varrho g h}{E}}.$$

[1]) Dans le cas du quartz, l'effet dont il est question ici peut être plus grand, à cause de la transparence de cette substance; de même dans le cas des poudres à grains beaucoup plus grands que dans les exemples que nous considérons ici.

[2]) H. Hertz, Crelle Journ. f. Math. 92 p. 156 (1881).

La quantité de chaleur qui est transmise par une surface de contact ainsi constituée peut être évaluée à l'aide d'une formule d'hydrodynamique (ou de théorie du potentiel)[1]; cette formule se rapporte au flux d'un liquide parfait traversant une ouverture circulaire, de rayon R, que l'on suppose percée dans une paroi plane et infinie, située dans le plan XZ. Cette quantité est:

$$Q = 2r\Phi$$

où Φ désigne la différence des valeurs du potentiel de vitesse, à l'infini, des deux côtés de la paroi (pour $y = +\infty$ et $y = -\infty$). Dans notre cas, la paroi correspond à l'espace vide entre les grains, l'ouverture au cercle de contact; remplaçons donc Φ par la différence des températures $\Delta\theta$ des deux grains et multiplions cette quantité par la conductibilité propre de la substance des grains $\varkappa_0$; on aura alors pour la quantité de chaleur qui passe par la surface de contact:

(5) . . . $$Q = 2R\varkappa_0\Delta\theta.$$

Le nombre des contacts par centimètre carré est

$$\left(\frac{1}{2r}\right)^2;$$

la différence $\Delta\theta$ des températures de deux grains. pour un gradient d'un degré par unité de longueur, est $\Delta\theta = 2r$; on obtient donc pour la conductibilité de contact:

(6) . . . $$k = \varkappa_0 \sqrt[3]{\frac{8}{9}\frac{\pi\varrho g h}{E}}.$$

Parmi les substances étudiées. il n'y a qu'une seule pour laquelle l'emploi de cette formule est légitime; c'est la poudre de zinc distillé; celle-ci en effet est composée de globules sphériques, tandis que les grains des autres substances sont de forme polyédrique ou présentent une structure spongieuse.

Si, dans la formule que nous venons de déduire, nous substituons les valeurs relatives au zinc:

$$E = 8{\cdot}5 \,.\, 10^{-11}\,(\text{C. G. S.}),\quad \varrho = 7{\cdot}1,\quad \varkappa_0 = 0{\cdot}26,$$

[1]) Voir p. ex. Lamb, Hydrodynamics p. 137.

et si nous supposons que la hauteur h de la couche de poudre est égale à $h = 3$ cm., nous trouvons la valeur théorique de la conductibilité de contact: $k = 1{\cdot}1 \,.\, 10^{-3}$, tandis que la valeur réelle qui se déduit de nos mesures est de l'ordre: $1 \,.\, 10^{-6}$.

Ce désaccord paraît indiquer que la conductibilité de la couche superficielle des grains est environ mille fois plus petite que celle du zinc massif, c'est-à-dire qu'elle est de l'ordre de celle des corps solides ou liquides non métalliques. Mais cette conclusion est basée sur l'hypothèse d'après laquelle l'épaisseur de cette couche est tout au moins de l'ordre du diamètre de la surface de contact, qui dans le cas envisagé aurait d'après (4) la valeur

$$R = 1{\cdot}2 \,.\, 10^{-5}\,\text{cm.}$$

Dans le cas d'une épaisseur plus petite, il faudrait admettre une valeur encore plus faible de la conductibilité.

Il nous reste à considérer la nature de cette couche. Dans notre cas, il est très probable que le zinc est recouvert d'une couche d'oxyde ou d'hydroxyde ce qui expliquerait aussi la couleur grisâtre de la poudre; mais comme la conductibilité calorifique de ces substances n'est pas connue[1]), il est difficile de dire si la circonstance que nous venons d'invoquer suffit à expliquer nos résultats.

Comparaison des conductibilités pour la chaleur et pour l'électricité; effet cohéreur.

Le fait qui a contribué le plus à élucider le mécanisme intime de la conductibilité calorifique des métaux est l'analogie parfaite qui existe entre cette conductibilité et la conductibilité électrique. Il était fort intéressant de savoir si cette analogie persiste dans le cas des poudres. Il s'agissait surtout de comparer les deux conductibilités à l'état normal de la substance, et aussi sous l'influence des étincelles électriques.

Divers observateurs, sans doute, avaient déjà cherché en vain à découvrir un effet thermique analogue à celui qui se manifeste pour les cohéreurs électriques, mais ces résultats négatifs ne doi-

[1]) L'analogie avec la conductibilité électrique suggère une valeur intermédiaire entre celle qui convient aux métaux $(3 \,.\, 10^{-1})$ et celle des corps non métalliques $(3 \,.\, 10^{-4})$.

vent pas être considérés comme décisifs. Antérieurement à nos recherches, en effet, la circonstance que, dans les conditions ordinaires, l'air contribue à la conductibilité de certaines poudres en proportion de 99% du total, était entièrement ignorée. L'effet dont il vient d'être question, même s'il existait pour la conductibilité calorifique „de contact", serait ainsi complètement masqué dans les conditions ordinaires; et ce n'est que dans les poudres examinées „in vacuo" qu'il pourrait se manifester.

Pour arriver à une comparaison des conductibilités, j'ai employé le même dispositif qu'auparavant, avec la modification suivante: on couvrait la surface intérieure du vase et la surface du thermomètre d'une couche d'argent assez épaisse, obtenue par voie chimique. Dans la partie inférieure du vase la couche d'argent était enlevée, en sorte que ces deux surfaces formaient deux électrodes qui contenaient entre elles la poudre. Celles-ci étaient liées à l'extérieur par des fils en platine; l'un d'eux traversait la paroi du vase, l'autre était contenu dans un tube en verre, fixé le long de l'axe de l'appareil, d'où sortait son extrémité inférieure formant contact avec l'extrémité supérieure du thermomètre. Ce fil était relié à un fil en cuivre qui passait près d'une des électrodes d'une machine de Wimshurst et servait ainsi à propager à l'intérieur de l'appareil les vibrations électriques provoquées par les étincelles.

Des mesures ont été faites avec la poudre de zinc mentionnée plus haut, avec la poudre de fer (VI, *loc. cit.*, p. 140) et avec une poudre de bronze (employée pour les dorures). La résistance de la couche de poudre, dont l'épaisseur était de 0·14 cm. et dont la surface s'élevait à 16·4 cm², était très grande au début de l'expérience[1]); mais par l'effet d'une étincelle elle tombait à une cinquantaine ou à une dizaine d'Ohms; elle s'élevait à une ou plusieurs centaines par suite d'une légère secousse infligée à l'appareil, tombait de nouveau à la suite du jeu des étincelles etc.

Pour révéler une variation dans la conductibilité calorifique, on procédait de la manière suivante: le vase étant rempli de poudre et évacué, on déterminait le temps de refroidissement du thermomètre pour des intervalles consécutifs, de degré en degré, en se plaçant dans des conditions différentes de conductibilité électrique. On éliminait ensuite la variabilité de marche pour les tem-

[1]) Au moins de l'ordre de mille Ohms.

pératures plus ou moins élevées en calculant des valeurs moyennes, tirées d'un grand nombre de pareilles observations.

Au début des expériences, je croyais pouvoir constater qu'en effet le temps de refroidissement est plus long pour les intervalles à grande résistance, qui suivent les secousses, que pour ceux qui correspondent à de petites résistances et qui suivent les étincelles. C'est ce que l'on voit par l'exemple suivant, relatif à la poudre de fer.

	résist. (en Ohms)	temps (en sec)	différence Δ
	240	266·8	
étincelle			12·6
	8	279·4	
secousse			31·4
	190	310·8	
étincelle			3·4
	8·5	314·2	
secousse			21·6
	190	335·8	
étincelle			5·6
	8	341·4	
secousse			17·8
	190	359·2	

Mais cet effet qui se trahit par les variations des valeurs de Δ, disparaît après des expériences répétées. Si l'on dispose les mesures dans l'ordre suivant: intervalle après une secousse, intervalle sans secousse, intervalle après une étincelle etc., on s'aperçoit que tout s'explique par une augmentation de la conductibilité calorifique, provoquée par les secousses, sans doute par suite d'une légère condensation de la poudre qui se produit lorsque celle-ci n'était pas assez comprimée à l'origine.

En somme, les moyennes d'un grand nombre de mesures semblent indiquer qu'une augmentation peu considérable de la conductibilité calorifique a lieu grâce aux étincelles, mais comme cette variation est inférieure à un pour cent et comme cette valeur, d'autre part, paraît être la limite d'exactitude de nos mesures[1]), il faut considérer le résultat obtenu comme négatif.

[1]) Ayant égard aux différences irrégulières qui existent entre des mesures faites dans des circonstances apparemment identiques.

Examinons maintenant, au point de vue de la loi de Wiedemann et de Franz, les valeurs que nous avons obtenues. La conductibilité calorifique de contact déduite des mesures précédentes est, pour la poudre de zinc et pour la poudre de fer, de l'ordre $1 . 10^{-6}$ tandis que pour ces métaux à l'état massif les mêmes constantes sont: 0·26 et 0·16. Ainsi donc la conductibilité de ces corps pulvérisés était $2 . 10^5$ fois plus petite qu'à l'état massif.

Il est facile de calculer la résistance électrique correspondante, si l'on admet que la loi Wiedemann-Franz s'applique et si l'on tient compte des dimensions de la couche de poudre. On arrive ainsi à une résistance de l'ordre de quelques centièmes ou d'un dizième d'un Ohm, tandis qu'en réalité la résistance à l'état primitif était énormément plus grande; l'effet des étincelles ne suffisait même pas pour la faire descendre jusqu'à cette valeur.

La loi de Wiedemann et de Franz n'est donc pas applicable dans le cas de nos poudres, la résistance électrique étant beaucoup plus grande que l'on pourrait le prévoir en considérant la résistance calorifique de contact[1]).

On pourrait expliquer ces faits de deux manières. Il se pourrait, en premier lieu, que le désaccord soit dû à l'influence de la couche d'oxyde superficielle qui couvre les grains; dans ce cas, il faudrait supposer que la conductibilité électrique de cette substance soit extrêmement petite, tout au moins 10^{-10} fois plus petite que celle du métal massif (c'est à dire qu'elle soit de l'ordre de celle des isolants); elle ne devrait point d'ailleurs obéir à la loi de Wiedemann et de Franz. L'effet cohéreur électrique consisterait

[1]) Des résultats opposés aux nôtres ont été obtenus par M. Pfleiderer, Ann. d. Phys., **33**, p. 707 (1910). Ce savant trouve que la loi de Wiedemann et de Franz reste vraie dans le cas d'une poudre d argent comprimée et aussi dans le cas de la même poudre non comprimée. Ce résultat paraît naturel en ce qui concerne la poudre comprimée, qui est transformée par la pression et devient dans ces conditions une masse compacte dont la conductibilité était égale à 0·3 de la conductibilité normale de l'argent massif. Mais les résultats relatifs à la poudre non comprimée (obtenus d'ailleurs par une méthode qui, dans ce cas particulier, paraît peu appropriée au but que l'on se propose d'atteindre) nous semblent étonnants, d'autant plus que l'auteur ignore l'influence de l'air qui se trouve contenu dans la poudre et dont le rôle a été élucidé par nos recherches. Il est d'aileurs remarquable que M. Pfleiderer n'ait pu trouver d'effet cohéreur électrique dans la substance qu'il a étudiée. L'argent se comporterait-il d'une manière exceptionelle? J'espère revenir sur ce sujet à une prochaine occasion.

alors dans l'enlèvement de cette couche aux points de contact des grains et dans la formation de circuits métalliques, en très petit nombre, bien entendu, par rapport au nombre total des points de contact.

On pourrait chercher une autre explication dans la théorie électronienne des métaux. Supposons que l'atmosphère électronienne ne remplisse que l'intérieur du métal et que la couche superficielle[1]) soit presque dépourvue d'électrons libres; cette hypothèse serait en parfaite harmonie avec les idées reçues qui se rapportent à la constitution électronienne des métaux. On pourra comprendre, en se plaçant à ce point de vue, que cette couche ne puisse avoir qu'une conductibilité électrique très petite et qu'elle présente une conductibilité calorifique de l'ordre de celle des substances non métalliques.

Les ondes électriques auraient pour effet de mettre en vibration les atmosphères électroniennes, d'où pourrait résulter la formation de „ponts électroniens" entre grains contigus, ce qui présenterait quelque analogie à l'union de gouttes de mercure voisines l'une de l'autre, union qui se produit par suite d'un ébranlement.

Ainsi l'étude approfondie de la conductibilité calorifique des poudres nous amène à la discusion de plusieurs problèmes fort intéressants. On peut espérer que l'on parviendra à les élucider, si l'on étend ces recherches à des poudres composées de substances inoxydables; cependant une autre méthode d'investigation plus directe paraît mieux se prêter à ce genre de recherches et c'est dans cette voie que je me propose de continuer ce travail.

Laboratoire de Physique de l'Université de Lwów (Lemberg).

[1]) Qui peut être de l'ordre de 10^{-5} cm ce qui n'exercerait aucune influence sensible sur les propriétés optiques des surfaces métalliques.

BULLETIN INTERNATIONAL
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE
CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.
SÉRIE *A*: SCIENCES MATHÉMATIQUES.

DERNIERS MÉMOIRES PARUS.

(Les titres des Mémoires sont donnés en abrégé).

Avis.

Les livraisons du «Bulletin International» se vendent séparément. — Adresser les demandes à la Librairie «Spółka Wydawnicza Polska», Rynek Gł., Cracovie (Autriche).